

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/026853 A2(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 307/08**Klaus-Peter [DE/DE]; Im Schlossgarten 2, 67159
Friedelsheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008403

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juli 2003 (30.07.2003)(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 37 954.8 20. August 2002 (20.08.2002) DE(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **PINKOS, Rolf**
[DE/DE]; Birkental 3a, 67098 Bad Dürkheim (DE).
KÄSHAMMER, Stefan [DE/DE]; Ostring 52, 67105
Schifferstadt (DE). **MENGER, Volkmar** [DE/DE];
Kaiserstuhl 39, 67434 Neustadt (DE). **HAUBNER,**
Martin [DE/DE]; Jenaer Str. 10, 69124 Eppelheim
(DE). **GROLL, Peter** [DE/DE]; Lorscher Str.9, 67125
Dannstadt-Schauernheim (DE). **SCHLITTER, Stephan**
[DE/DE]; Mainstr. 2, 67117 Limburgerhof (DE). **PFAFF,**

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des BerichtsZur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TETRAHYDROFURAN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TETRAHYDROFURAN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the continuous production of THF by reacting a reaction mixture containing 1,4-butanediol with a non-predried heteropolyacidic catalyst. The invention is characterised in that the reaction mixture contains 2-(4-hydroxybutoxy)-tetrahydrofuran.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von THF durch Umsetzung einer 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischung an einem nicht vorgetrockneten Heteropolysäurekatalysator, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsmischung 2-(4-Hydroxybutoxy)-tetrahydrofuran enthält.

Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Tetrahydrofuran durch Cyclisierung von 1,4-Butandiol.

- 10 Verfahren zur Herstellung von THF aus 1,4-Butandiol sind seit langem bekannt. In K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, D-69451 Weinheim, 1994, Seite 111, ist die Umsetzung von 1,4-Butandiol zu THF durch Wasserabspaltung unter Zugabe von Phosphorsäure, Schwefelsäure
15 oder sauren Ionenaustauschern beschrieben. Dabei wird das mit Säure versetzte 1,4-Butandiol erhitzt und in dem Maß durch 1,4-Butandiol ergänzt, wie THF/Wasser herausdestilliert.

- Aus JP-A 61-126 080 ist die mit Heteropolysäuren katalysierte
20 Cyclisierung von 1,4-Butandiol zu THF bekannt. In Beispiel 4 wird zudem die Umsetzung von 1,4-Butandiol diacetat zu THF unter Wasserzusatz beschrieben. Die Umsätze zu THF liegen in allen Ausführungsbeispielen unter 100 %, so dass immer noch Ausgangs-
25 die großtechnische Umsetzung nachteilig, da das nicht umgesetzte Edukt entweder verworfen oder kostenaufwendig rückgeführt werden muss. Den Ausführungsbeispielen ist zu entnehmen, dass die Trocknung der Heteropolysäure vor ihrem Einsatz in der Cyclisierung erforderlich ist. Zudem ist der beschriebene Einsatz von minde-
30 stens 5 Gew.-% Heteropolysäure, bezogen auf den eingesetzten Alkohol, sehr kostenintensiv.

- Nachteilig an diesem Verfahren zur Herstellung von THF ist weiterhin, dass das üblicherweise eingesetzte 1,4-Butandiol vor dem
35 Einsatz zunächst gereinigt werden muss. Bei dieser Reinigung üblicherweise zu entfernende NebenkompONENTEN des Butandiols sind 2-(4-Hydroxybutoxy)-tetrahydrofuran, ein cyclisches Acetal aus 4-Hydroxybutyraldehyd und 1,4-Butandiol (im folgenden Acetal genannt), sowie Dimere, Oligomere bzw. Polymere des Butandiols
40 (Polytetrahydrofuran, im folgenden PolyTHF genannt), sowie Acetate bzw. Diacetate des PolyTHFs.

- Diese NebenkompONENTEN können die kontinuierliche Herstellung von THF beeinträchtigen. So zerfällt das Acetal unter sauren Bedin-
45 gungen in 2,3-Dihydrofuran und 1,4-Butandiol, wobei das 2,3-Dihydrofuran in Gegenwart von Säuren sehr leicht polymerisiert. Diese Polymere würden sich aufpegeln und durch

2

Ausschleusung Verlust von Produkten und Katalysator bedeuten. In Gegenwart von Säure und Wasser wird das Acetal in 1,4-Butandiol und 4-Hydroxybutyraldehyd hydrolysiert, wobei letzterer ebenfalls polymerisieren kann.

5

Die NebenkompONENTEN auf Basis Polytetrahydrofuran (PolyTHF) bzw. PolyTHT-Di und Monoacetate können ebenfalls zum Aufpegeln von Polymeren führen. Voraussetzung für eine technisch ausreichende Standzeit ist also eine Spaltung der PolyTHF-Derivate unter

10 Reaktionsbedingungen.

Die Reinigung von 1,4-Butandiol erfolgt meist durch aufwendige, mehrstufige Destillation, wobei unerwünschte leicht- und/oder schwersiedende Bestandteile, einschließlich Wasser, abgetrennt werden. Anschließend wird dieses wasserfreie Rein-Butandiol zu THF umgesetzt, wobei Wasser und unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Daher muß das als Produkt erhaltene THF nach der Umsetzung wiederum mehrstufig destillativ gereinigt werden. Es müssen also zweimal vergleichbare, aufwendige Reinigungs- und Abtren-

20 nungsschritte durchgeführt werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von THF in Gegenwart von Heteropolysäuren bei praktisch vollständigem Umsatz aus 1,4-Butandiol bereitzustellen, bei dem die eingesetzte, 1,4-Butandiol enthaltende Reaktionsmischung nicht vorgereinigt werden muß, und die Bildung nennenswerter Mengen von Nebenprodukten vermieden wird. Zudem sollte der Heteropolysäure-Katalysator weder vorgetrocknet noch in großen Mengen eingesetzt werden müssen.

30

Die Lösung dieser Aufgabe geht aus von einem Verfahren zur Herstellung von THF durch Umsetzung einer 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischung an einem nicht vorgetrockneten Heteropolysäure-Katalysator.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass die eingesetzten 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischungen vor der Umsetzung zu THF nicht vorgereinigt werden müssen. 1,4-Butandiol wird in Gegenwart von Acetal und/oder PolyTHF und/oder dessen Mono- oder Diester cyclisiert, ohne dass nennenswerte Mengen Nebenprodukte entstehen. Damit entfällt die aufwendige Vorreinigung ebenso wie die Vortrocknung des Katalysators und die Verwendung großer Katalysatormengen, so dass erhebliche Kosten gespart werden und ein wirtschaftliches Verfahren zur Verfügung gestellt werden kann.

45

3

Die bei der Umsetzung eingesetztes 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischungen können durch bekannte Verfahren erhalten werden.

- 5 So kann beispielsweise eine 1,4-Butandiol enthaltende Reaktionsmischung eingesetzt werden, die nach dem Reppe-Verfahren aus Acetylen und Formaldehyd und anschließende Hydrierung des entstandenen 1,4-Butindiolis gewonnen wird, oder durch Acetoxylierung bzw. Chlorierung von Butadien. Die nach dem Reppe-Verfahren gewonnenen 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischungen enthalten in der Regel 50 bis 3000 ppm Acetal.

- Es kann auch der Hydrieraustrag der Hydrierung einer Verbindung ausgewählt aus Maleinsäure, Maleinsäuremonoestern, Maleinsäurediestern, Maleinsäureanhydrid und einem bei deren Hydrierung entstehenden Zwischenprodukt als 1,4-Butandiol enthaltende Reaktionsmischung eingesetzt werden. Solche Zwischenprodukte sind beispielsweise Bernsteinsäureanhydrid, γ -Butyrolacton, Bernsteinsäure oder Bernsteinsäurediester. Bevorzugt wird der Hydrieraustrag der Hydrierung von Maleinsäurediestern als Maleinsäure, bei der Umsetzung zu THF eingesetzt.

- Die Hydrierung kann in bekannter Weise in der Gas- oder Flüssigphase durchgeführt werden. Beispielsweise kann Maleinsäuredimethylester durch Hydrierung an einem Katalysator, z.B. Kupferchromit, unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in der Gasphase umgesetzt werden. Der gewonnene Hydrieraustrag, der als Zulauf in der erfindungsgemäßen Umsetzung eingesetzt wird, enthält im allgemeinen 5 - 85 Gew.-% Butandiol und 15 - 95 Gew.-% Alkohol, bevorzugt 10 bis 70 Gew.-% Butandiol und 15 bis 70 Gew.-% Alkohol, besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% Butandiol und 15 bis 50 Gew.-% Alkohol. Daneben können Produkte wie γ -Butyrolacton oder Bernsteinsäurediester im Bereich bis z.B. 30 Gew.-%, enthalten sein. Die Gehalte an γ -Butyrolacton oder Bernsteinsäurediester sind im allgemeinen für das Verfahren unkritisch. Weiterhin kann Wasser in einem Gehalt von im allgemeinen unter 5 Gew.-%, bevorzugt unter 2 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 1 Gew.-% vorhanden sein, sowie geringe Mengen weiterer Verbindungen. Es ist möglich, daß im Hydrieraustrag bereits THF vorliegt, wobei der THF-Gehalt für das Verfahren nicht kritisch ist und z.B. zwischen 10 und 30 Gew.-% liegen kann.

- Anstelle des gesamten Hydrieraustrags kann auch nur ein Teilstrom des Hydrieraustrags der Umsetzung zu THF zugeführt werden. Das Reaktionsprodukt der Umsetzung zu THF kann denselben Aufarbeitungskolonnen zugeführt werden wie der nicht weiter umgesetzte Teilstrom des Hydrieraustrags, da beide ähnliche Verunreinigungen

und Nebenprodukte aufweisen. So brauchen nicht für vergleichbare Trennaufgaben unterschiedliche Apparaturen betrieben zu werden.

Weiterhin kann als 1,4-Butandiol enthaltende Reaktionsmischung, 5 die neben Acetal auch PolyTHF und/oder dessen Monoacetat oder Diacetat enthält, eine PolyTHF-haltige Reaktionsmischung verwendet werden. Derartige PolyTHF-haltige Reaktionsmischungen werden durch THF-Polymerisation an festen sauren Katalysatoren, wie beispielsweise bei T. Setoyama et al, Catalysis Today 73 10 (2002), Seite 29-37, beschrieben, hergestellt. Bei der Polymerisation fallen durch Nebenproduktströme Ausschleusungen, An- und Abfahrprozesse PolyTHF- und/oder PolyTHF-mono- und diacetatströme an, die verbrannt werden müssten, wenn man sie nicht wieder in THF und gegebenenfalls Essigsäure zurückspalten könnte. Diese 15 Ströme können als 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischung in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden und enthalten zwischen 0 und 95 Gew.-% PolyTHF und/oder PolyTHF-mono- oder -diacetat, bezogen auf die 1,4-Butandiol enthaltende Reaktionsmischung, im allgemeinen jedoch nicht über 50 Gew.-%. Das PolyTHF 20 bzw. dessen Mono- oder Diester weisen mittlere Molmassen zwischen 150 und 5000 auf.

Unter der Bezeichnung "mittleres Molekulargewicht" oder "mittlere Molmasse" wird in dieser Anmeldung das Zahlenmittel M_n des Moleku- 25 largewichts der im gebildeten Polymerisat enthaltenen Polymeren verstanden.

Die Umsetzung der 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischung erfolgt bei 80 bis 300°C, bevorzugt 140 bis 250°C, besonders 30 bevorzugt bei 150 bis 220°C. Sie wird in einem Druckbereich von 0,1 bis 15 bar, bevorzugt 0,5 bis 10 bar, besonders bevorzugt 0,8 bis 5 bar durchgeführt.

Als Katalysatoren werden Heteropolysäuren zur Umsetzung der 35 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischung verwendet.

Heteropolysäuren, die erfindungsgemäß verwendet werden, sind anorganische Polysäuren, die im Gegensatz zu Isopolysäuren mindestens zwei verschiedene Zentralatome besitzen. Heteropolysäuren 40 entstehen aus jeweils schwachen mehrbasigen Sauerstoffsäuren eines Metalles, wie Chrom, Molybdän, Vanadium und Wolfram sowie eines Nichtmetalles, wie Arsen, Jod, Phosphor, Selen, Silizium, Bor und Tellur als partielle gemischte Anhydride. Als Beispiele seine die Dodecawolframphosphorsäure $H_3(PW_{12}O_{40})$ oder die Decamolybdophosphorsäure $H_3(PMo_{12}O_{40})$ genannt. Die Heteropolysäuren können als zweites Zentralatom auch Aktionoide oder Lanthanoide enthalten (s.Z. Chemie 17 (1977), Seiten 353 bis 357 bzw. 19 (1979),

5

308). Die Heteropolysäuren können allgemein durch die Formel $H_{8-n}(Y^nM_{19}O_{40})$ mit n = Wertigkeit des Elementes Y (z.B. Bor, Silizium, Zink) beschrieben werden (s. auch Heteropoly- und Isopolyoxomtalates, Berlin; Springer 1983). Für das erfindungsgemäße
5 Verfahren sind als Katalysatoren auch die JP-A 61-126 080, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, genannten Heteropolysäuren. Besonders gut für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet als Katalysatoren sind Phosphorswolframsäure und Phosphormolybdänsäure wie Dodecamolybdatophosphorsäure ($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$), Oc-
10 tadecamolybdatodiphosphorsäure ($H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot 11 H_2O$), Dodecawolframatophosphorsäure ($H_3PW_{12}O_{46} \cdot nH_2O$) und Hexamolybdatohexawolframatophosphorsäure ($H_3PMo_6W_6O_{40} \cdot nH_2O$).

Selbstverständlich können auch Mischungen von Heteropolysäuren
15 eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren aufgrund ihrer guten Verfügbarkeit Dodecawolframatophosphorsäure und Dodecamolybdatophosphorsäure eingesetzt.

Bevorzugt werden die freien Heteropolysäuren erfindungsgemäß an-
20 gewandt, es ist aber auch möglich, deren Salze, insbesondere deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze als Katalysatoren zu benutzen. Die Heteropolysäuren und deren Salze sind bekannte Verbindungen und können nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach den Methoden von Brauer (Herausgeber): Handbuch der Präpara-
25 tiven Anorganischen Chemie, Band III, S. 1774-1784, Enke, Stuttgart, 1981 oder nach den Verfahren von Top. Curr. Chem. 76, 1 (1978), hergestellt werden.

Die so hergestellten Heteropolysäuren als auch die entsprechenden
30 Handelsprodukte enthalten 20 bis 40 Mol Wasser/Mol Heteropolysäure und werden erfindungsgemäß ungetrocknet eingesetzt. Der 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischung wird kein Wasser zusätzlich zu dem Kristallwasser Heteropolysäure zugefügt. Erfindungsgemäß werden weniger als 1 Gew.-% Heteropolysäure,
35 bezogen auf die 1,4-Butandiol enthaltende Reaktionsmischung, eingesetzt.

Es hat sich demnach als günstig erwiesen, den Gehalt an Heteropolysäure bei unter 1 Gew.-% zu halten. Bevorzugt werden pro kg
40 1,4-Butandiol enthaltende Reaktionsmischung 50 - 10000 mg, besonders bevorzugt zwischen 500 und 5000 mg Heteropolysäure pro 1,4-Butandiol enthaltende Reaktionsmischung eingesetzt. Überraschenderweise ist trotz des geringen Gehalts an Heteropolysäuren die Reaktionsgeschwindigkeit hoch. Ein technisch üblicheres und
45 besseres Maß für den mengenmäßigen Einsatz von Heteropolysäure bei einem kontinuierlichen Verfahren ist die Gesamtmenge Heteropolysäure pro umgesetztes kg Butandiol, auch als Einsatzzahl be-

zeichnet. Die Gesamtmenge an Heteropolysäure pro kg umgesetzten Butandiol liegt zwischen 0,1 und 200 mg, bevorzugt zwischen 0,5 und 100 mg, besonders bevorzugt zwischen 1 und 50 mg.

- 5 Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass das erfindungsgemäße Verfahren dann besonders wirtschaftlich mit hohen Standzeiten des Katalysators verläuft, wenn die 1,4-Butandiol enthaltende Reaktionsmischung basische Stickstoffkomponenten in einer Menge von kleiner 1 ppm enthält. Die Menge enthaltenen Stickstoffkomponenten
- 10 kann nach der von F. Ehrenberger in Quantitative organische Elementaranalyse, ISBN 3-527-28056 - Kapitel 37, Seite 382, beschriebenen Methode bestimmt werden.

- Bei der technischen Umsetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens,
- 15 wird in aller Regel ein metallischer Reaktor verwendet. Da eine metallische Oberfläche Metallionen abgeben kann, insbesondere dann, wenn Säuren zugegen sind, wie z.B. Essigsäure die durch Spaltung von PolyTHFacetaten stammt, kommt es im Laufe der Zeit zu einer Desaktivierung der erfindungsgemäß eingesetzten Hetero-
- 20 polysäure durch Metallionen. Dieser Effekt kann im Übrigen auch durch aminhaltige Komponenten in den Zulaufströmen eintreten. Um nun die Aktivität der Heteropolysäure zu erhalten, kann der flüssige Inhalt des Reaktors über einen Feststoff geleitet werden, der in der Lage ist, Kationen z.B. Eisens, Nickels, Chroms, Aluminiums sowie auch Ammoniumionen aufzunehmen. Solche Feststoffe
- 25 sind z.B. typische Ionentauscher in protonierter Form auf organischer Basis, die kommerziell erhältlich sind. Beispiele hierfür sind die Handelsprodukte Lewatite der Firma Bayer AG, Leverkusen, Amberliste der Firma Röhn und Haas GmbH, Darmstadt oder Nafion
- 30 der Firma E.I. du Pont de Nemours. Es können selbstverständlich auch anorganische Ionentauscher wie z.B. des Handelsprodukts Deloxane der Firma Degussa AG, Hanau, Tonerden und Zeolithe in der H-Form verwendet werden.

- 35 Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren enthaltene THF kann für weitere Zwecke, z.B. als Lösungsmittel verwendet werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen THF's zur Herstellung von PolyTHF, dessen Mono- oder Diestern.

40

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäß erhaltene THF vor seinem Einsatz in der Polymerisation zu PolyTHF, seinen Mono- oder Diester einer Hydrierung unterzogen.

- 45 Dabei wird das THF z.B. an Ni, Pd oder Cu enthaltenden Katalysatoren in an sich bekannter Art und Weise hydriert. Es hat sich überraschend gezeigt, dass dadurch die Polymerisation, die bei-

7

spielsweise in DE 2 916 653 A1 beschrieben ist, mit längeren Katalysatorstandzeiten und niedrigeren Farbzahlen im Produkt einhergeht.

- 5 Der Umsatz des in der Reaktionsmischung vorhandenen 1,4-Butandiolis zu THF beträgt im allgemeinen 99 bis 100 %. Somit entspricht der Austrag nach der Umsetzung von 1,4-Butandiol zu THF (Cyclisierungsaustrag) im wesentlichen seiner Zulaufzusammensetzung, mit dem Unterschied, daß das im Zulauf enthaltene
- 10 1,4-Butandiol zu THF und Wasser umgesetzt wurde. Der Cyclisierungsaustrag enthält im allgemeinen THF, Reaktionswasser und geringe Mengen an 2,3-Dihydrofuran.

- Anhand der Zusammensetzung des Cyclisierungsaustrags wird deutlich, daß bei der Umsetzung von 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischungen zu THF in Gegenwart von Heteropolysäuren keine nennenswerte Bildung von Nebenprodukten, wie von Ethern durch intermolekulare Reaktion, auftritt.
- 15

- 20 Der Cyclisierungsaustrag kann mit dem Fachmann bekannten Methoden destillativ aufgearbeitet werden. EP-B 0 485 484 beschreibt verschiedene Verfahren zur Gewinnung von THF aus Mischungen, die THF, einen oder mehrere niedrigsiedende Alkohole und Wasser enthalten. So kann die Gewinnung beispielsweise durch extraktive
- 25 Destillation unter Zugabe einer weiteren Komponente wie 1,4-Butandiol, Wasser, Ethylenglykol und anderen erfolgen. EP-B 0 485 484 beschreibt weiterhin ein Verfahren zur Gewinnung von THF aus den erwähnten Mischungen, das zwei aufeinanderfolgende Destillationen, wobei die erste bei niedrigerem Druck als
- 30 die zweite durchgeführt wird, und eine zwischen den Destillationen durchgeführte Kondensation umfasst. Das aus der zweiten Destillation gewonnene, an Nebenprodukten angereicherte Gemisch wird mit dem Strom der ersten Destillation wiederum kondensiert, und das in der zweiten Destillation gewonnene reine THF wird
- 35 abgetrennt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung zusätzlich erläutern.

40 Beispiele

Die Prozentangaben des Butandiolis bzw. der Reaktionsausträge sind durch Gaschromatographie ermittelte GC-Flächenprozent.

8

Das in den Beispielen verwendete 1,4-Butandiol ist Handelsprodukt der BASF AG/Ludwigshafen und hatte folgende Zusammensetzung: 99,8 % 1,4-Butandiol, 800 ppm Acetal. Der Rest bestand überwiegend aus 2-Methylbutandiol.

5 Beispiel 1

Ein 250 ml Glaskolben wurde zur Hälfte mit etwa 100 g 1,4-Butandiol gefüllt, das 800 ppm Acetal enthielt und dessen Gehalt an basischen Stickstoffkomponenten < 1 ppm war. Dazu wurden 100 mg
10 handelsübliche nicht entwässerte Dodecawolframatophosphorsäure gegeben. Das Gemisch wurde auf 175 - 180°C aufgeheizt. Nach kurzer Zeit destillierte ein Gemisch aus THF und Wasser ab, das noch 1000 ppm 1,4-Butandiol, 450 ppm 3-Methyltetrahydrofuran und ca. 300 ppm 2,3-Dihydrofuran enthielt. In dem Maße wie Produkt ab-
15 destilliert, wurde frisches Butandiol kontinuierlich über eine Pumpe zugeführt (ca. 15 g/h). Der Austrag erfolgte nur über die Gasphase, d.h. es wurden keine Hochsieder über die Flüssigphase ausgeschleust. Nach 500 Betriebsstunden entsprach die Zusammensetzung des Reaktionsaustrags immer noch der zu Beginn der Umset-
20 zung erhaltenen. Auch die Produktivität entsprach unverändert derjenigen der ersten Stunde. Es konnten also mit nur 100 mg Heteropolysäure 7,5 kg Butandiol in 500 Betriebsstunden umgesetzt werden, ohne dass die Aktivität der Heteropolysäure gelitten hätte, d.h. für ein kg Butandiol wurden 13,3 mg Heteropolysäure
25 benötigt.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurde unter den Bedingungen aus Beispiel 1
30 1,4-Butandiol umgesetzt. Nach 48 Stunden wurde der Reaktionszu-
lauf auf ein Gemisch umgestellt, das aus 80 Gew.-% 1,4-Butandiol, 13 % THF und PolyTHF-di- und monoacetaten mit einem mittleren Molgewicht von 460 bestand. Bei 180°C Reaktionstemperatur wurden nach weiteren 96 Stunden neben THF und Wasser laut GC-Analyse
35 300 ppm 1,3-Dihydrofuran, 500 ppm 1,4-Butandiol, 900 ppm 3-Methyltetrahydrofuran sowie einige unbekannte, mengenmäßig untergeordnete Verbindungen gefunden. Die Katalysatorproduktivität war wie zu Beginn.

40 Beispiel 3

Gemäß Beispiel 2 hergestelltes THF wurde mit 40%iger Natronlauge zweimal gewaschen und anschließend bei ca. 65°C Kopftemperatur und 1013 mbar destilliert. Das so erhaltene THF enthielt 90 ppm
45 2,3-Dihydrofuran. 500 g dieses THF's wurden analog Beispiel 1b) der DE 2 916 653 polymerisiert. Der anfängliche Umsatz von ca. 34 % fiel bereits nach wenigen Stunden ab. Nach 24 h wurde der

9

Versuch abgebrochen. Der Umsatz war auf 30 % gesunken und der Polymerisationsaustrag war gelb gefärbt.

Beispiel 4

5

1000 g eines gemäß Beispiel 3 durch Behandlung mit Natronlauge und anschließende Destillation gereinigten THF's aus Beispiel 3 wurde bei 10 bar, 60°C, an einem Katalysator der folgenden Zusammensetzung (oxidisch) 21,5 % NiO, 7,3 % CuO, 2,0 % Mn₃O₄,

10 1,2 % H₃PO₄, Rest SiO₂ hydriert, der zuvor mit Wasserstoff bei 180°C aktiviert worden war. Anschließend wurde das THF wie in Beispiel 3 polymerisiert. Der Katalysator zeigte auch nach 48 h Betriebszeit noch kein Nachlassen der Aktivität und die Reaktionsausträge waren farblos.

15

Beispiel 5

Beispiel 2 wurde wiederholt, allerdings unter Zusatz von 50 ml Drahtspiralen V4A (1.4571) (Simulation eines Reaktors aus Edelstahl). Nach 700 h betrug die Katalysatoraktivität noch ca. 40 % der Ausgangsaktivität. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung auf ca. 25°C abgekühlt und die Flüssigphase über 50 ml eines sauren Kationenaustauscher (Amberlite-IR-120) filtriert und wieder unter den ursprünglichen Reaktionsbedingungen eingesetzt. Es stellte

25 sich die Ausgangsaktivität wieder ein.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von THF durch Um-
5 setzung einer 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischung an
 einem nicht vorgetrockneten Heteropolysäurekatalysator, da-
 durch gekennzeichnet, dass die Reaktionsmischung 2-(4-Hydro-
 xybutoxy)-tetrahydrofuran enthält.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
 Reaktionsmischung Polytetrahydrofuran und/oder dessen Mono-
 oder Diacetate enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
15 dass die Reaktionsmischung unter 1 ppm an basischen Stick-
 stoffkomponenten enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
 zeichnet, dass weniger als 1 Gew.-% Heteropolysäure, bezogen
20 auf die Reaktionsmischung zugesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-
 zeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 80 bis
 300°C durchgeführt wird.
- 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekenn-
 zeichnet, dass die Umsetzung in einem Druckbereich von 0,5
 bis 10 bar durchgeführt wird.
- 30 7. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellten
 THF's zur Herstellung von PolyTHF, dessen Monoestern und/oder
 Diestern durch kationische Polymerisation an sauren
 Katalysatoren.
- 35 8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das
 THF vor seinem Einsatz in die kationische Polymerisation hy-
 driert wird.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeich-
40 net, dass die Reaktionsmischung bei Nachlassen der Aktivität
 über einen Kationenaustauscher geleitet wird.